

Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005  
PCT/JPO3/14367  
10/3580  
12.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

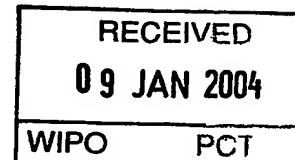
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 3 0 8 3 7  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 0 8 3 7]

出 願 人  
Applicant(s): 日 本 曹 達 株 式 会 社

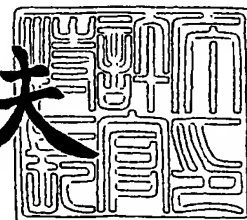


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 4 9 3 (

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002K025

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社  
高機能材料研究所内

【氏名】 藤田 佳孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社  
高機能材料研究所内

【氏名】 木村 信夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096482

【弁理士】

【氏名又は名称】 東海 裕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】 松橋 泰典

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005256

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906184

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属－酸素結合を有する分散質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3 以上の加水分解基を有する金属化合物を少なくとも 1 種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して 1 / 2 倍モル以上 1 倍モル未満の水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対して 1 / 2 倍モル以上 2 倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程を含むことを特徴とする金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 2】 金属－酸素結合を有する分散質が、金属アルコキシドの加水分解生成物であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 3】 水を添加する工程の後、該金属化合物の加水分解開始温度以上に昇温する工程を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 4】 水を添加する温度に該金属化合物の加水分解開始温度以下の温度を含むことを特徴とする請求項 1 または 3 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 5】 水を複数回に分割して添加する工程が、該金属化合物の総モル数に対して 1 / 2 モル以上 1 モル未満の水を添加する工程の後、該金属化合物の加水分解開始温度以下の温度で残りの必要量の水を添加する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 6】 加水分解を開始する温度以下の温度が、 $-50 \sim -100^{\circ}\text{C}$  の温度範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 7】 金属化合物が、式 (I)

【化 1】



(式中、Mは、金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは、金属原子と酸素原子を介して結合を形成できる加水分解性基を有してもよい有機基を表し、 $a + b = m$ を表し、mは金属原子の原子価を表す。) で表せる化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 8】式 (I) 中、b が 3 ～ m のいずれかの整数を表すことを特徴とする請求項 7 に記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 0 9】金属－酸素結合を有する分散質を含む溶液が、光学的に透明であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 1 0】金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 1 1】有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定剤の非存在下、凝集せずに安定に分散し、平均粒径が 1 ～ 2 0 n m の範囲であることを特徴とする金属－酸素結合を有する分散質。

【請求項 1 2】粒径分布が 0 ～ 5 0 n m の範囲の単分散であることを特徴とする請求項 1 1 の金属－酸素結合を有する分散質。

【請求項 1 3】有機溶媒が、エーテル系溶媒、または芳香族炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質。

【請求項 1 4】塗布または吹き付けにより成膜され、膜表面が平滑であることを特徴とする金属酸化物膜。

【請求項 1 5】2 0 0 ℃以下で乾燥することにより成膜されたことを特徴とする請求項 1 4 に記載の金属酸化物膜。

【請求項 1 6】請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の方法で製造された分散質、または請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の分散質を含む溶液を塗布または吹き付けにより成膜されたことを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 のいずれかに記載の

金属酸化物膜。

【請求項 17】膜表面の平均粗さが 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 14～16 のいずれかに記載の金属酸化物膜。

【請求項 18】膜表面の平均粗さが 5 nm 以下であることを特徴とする請求項 14～16 のいずれかに記載の金属酸化物膜。

【請求項 19】プラスチック基板上に成膜され、膜中の炭素含有量が元素比で 10 % 以下であることを特徴とする金属酸化物膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している金属－酸素結合を有する分散質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

透明で均質な金属酸化物ゾルの製造方法として、1 種若しくは 2 種以上の金属アルコキシドを加水分解および重合させて金属酸化物前駆体ゾルを製造する方法において、前記金属アルコキシドへの水の添加を  $-20^{\circ}\text{C}$  以下の温度で行うことを特徴とする金属酸化物前駆体ゾルの製造方法が知られている。（特許文献 1 を参照）

【0003】

テトラアルコキシチタンを 1.0 倍モル以上 1.7 倍モル以下の水を用いて  $20\sim 90^{\circ}\text{C}$  の温度で加水分解した有機溶剤溶解性の高分子量のラダー状ポリチタノキサン（ポリチタノキサン）の製造方法が知られている。該高分子量のラダー状ポリチタノキサンは、従来の鎖状ポリチタノキサンではゲル化して有機溶剤に不溶となる高分子量体においても有機溶剤に溶解し、緻密な薄膜を提供するとしている。（特許文献 2 を参照）

【0004】

水を加えて加熱して一部を加水分解した金属塩 1 モルに対して 0.1～2.0

モルの水を含有するアルコール溶液を加え、加熱して金属塩を加水分解して金属水酸化物とし、かつ脱水縮合した後、濃縮して金属酸化物前駆体溶液の製造方法が知られている。該金属酸化物前駆体溶液は、錯体を形成して保存安定性に優れ、クラックの無い均質な金属薄膜を提供するとしている。（特許文献3を参照）

#### 【0005】

ゾルーゲル法を利用して金属酸化物の薄膜を基板の表面に形成する方法として、金属アルコキシドを原料として用い、それを加水分解および重合させて基板酸化物前駆体ゾルを調製し、得られたゾルを基板の表面に塗布し、基板表面に金属酸化物ゲルの薄膜を形成した後、そのゲル膜を適当な温度で加熱処理する方法が知られている。これらの方法のうち、多座配位可能な有機化合物を添加して金属アルコキシドを安定化させることにより、加水分解速度を抑制して成膜可能なゾルを得、該ゾルを用いて上記方法にしたがって成膜する方法を好ましく例示することができる。具体的には、アルミニウム-*s*-ブトキシドを出発原料としたアルミナ薄膜の形成では、 $\beta$ -ジケトンが有効であり、チタンイソプロポキシドを出発原料としたチタニア薄膜の形成では、1, 3-ブタンジオールが有効であり、また $\beta$ -ジケトンが有効であることがそれぞれ知られている。また、ジルコニウム-*n*-ブトキシドを出発原料としたジルコニア薄膜の形成では、ジエチレングリコールの使用が有効であることが知られている。さらに、 $\beta$ -ジケトンやアルカノールアミンの使用が、 $PbTiO_3$ や $Pb(Zr, Ti)O_3$ などの複合酸化物の合成にも有効であることが知られている。（非特許文献1～6を参照）

#### 【0006】

また、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩などの各種無機塩の加水分解およびアクア錯体を利用した酸化物膜の製造方法、さらに、複合酸化物としての $In_2O_3-SnO_2$ のゾルの調製のために、金属アルコキシドの代わりに硝酸インジウムと塩化錫とを使用することが知られている。（非特許文献7、8を参照）

#### 【0007】

【特許文献1】

特開平 10-298769 号公報

【特許文献 2】

公報特開平 1-129032 号公報

【特許文献 3】

特開 2001-342018 号公報

【0008】

【非特許文献 1】

日本セラミックス協会学術論文誌、97、396（1989）

【非特許文献 2】

小柴寿夫、豊橋技術科学大学博士論文、平成 5 年 3 月

【非特許文献 3】

日本セラミックス協会学術論文誌、97、213（1989）

【非特許文献 4】

窯業協会誌、95、942（1987）

【非特許文献 5】

ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサイアティ（Journal of American Ceramics Society）、74、1407（1991）

【非特許文献 6】

日本セラミックス協会学術論文誌、98、745（1990）

【非特許文献 7】

フィジックス・オブ・チン・フィルム（Physics of Tin Film）、5、p87（1969）

【非特許文献 8】

日本セラミックス協会学術論文誌、102、200（1994）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

分散質の製造方法として、上記したように、例えば、加水分解温度、添加する水の量を規定した金属酸化物前駆体溶液の製造方法、金属アルコキシドを酸もし



くは塩基を用いて加水分解、脱水縮合し、溶媒、水、酸または塩基を留去してバルク重合処理する等の金属酸化物ゾルの製造方法では、用いた水、酸、または塩基を完全に除去できず残存し、金属アルコキシドの加水分解生成物を安定に存在させるために、酸、塩基または分散安定化剤を用いる必要があり、重合を阻害したり生成物の物性に悪影響を及ぼすという問題もあった。また、加水分解・脱水縮合後の濃縮段階で凝集があり透過率が低く、透明で均質ゾルであっても酸性領域であるなど問題であった。

#### 【0010】

また、多座配位化合物の添加で金属アルコキシドを安定化させて加水分解速度を抑制する方法は、均質なゾルを調製できるが、分解しにくい高沸点の有機物が共存するので、除去に500℃程度ので高温加熱処理が必要になり、ゲル膜の重量減少、気孔生成、機械的、光学的、電気的等の各種特性低下など欠陥原因となるなど加熱処理後の膜質に多くの問題を生じていた。

本発明は、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している金属－酸素結合を有する分散質を製造を提供することを目的とする。

#### 【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を異なる温度で、複数回に分割して添加する工程を含む加水分解工程を行なうことを特徴とする金属－酸素結合を有する分散質の製造方法、具体的には、金属アルコキシドに対して、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤を用いなくとも、3以上の加水分解基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上1倍モル未満の水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程を含む加水分解工程を行なうことを特徴とする有機溶媒中において安定に分散できる金属－酸素結合を有する分散質である金属酸化物ゾルの製造方法、さらに、このゾルを用いて金属膜を成膜する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0012】

すなわち、本発明は、

(1) 3以上の加水分解基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上1倍モル未満の水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程を含むことを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(2) 金属-酸素結合を有する分散質が、金属アルコキシドの加水分解生成物であることを特徴とする(1)に記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(3) 水を添加する工程の後、該金属化合物の加水分解開始温度以上に昇温する工程を含むことを特徴とする(1)または(2)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(4) 水を添加する温度に該金属化合物の加水分解開始温度以下の温度を含むことを特徴とする(1)または(3)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(5) 水を複数回に分割して添加する工程が、該金属化合物の総モル数に対して1/2モル以上1モル未満の水を添加する工程の後、該金属化合物の加水分解開始温度以下の温度で残りの必要量の水を添加する工程を含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(6) 加水分解を開始する温度以下の温度が、 $-50 \sim -100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(7) 金属化合物が、式(I)

## 【化2】



(式中、Mは、金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは、金属原子と酸素原子を介して結合を形成できる加水分解性基を有してもよい有機基を表し、a

+ b = mを表し、mは金属原子の原子価を表す。) で表せる化合物であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(8) 式 (I) 中、b が 3 ~ m のいずれかの整数を表すことを特徴とする (7) に記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(9) 金属-酸素結合を有する分散質を含む溶液が、光学的に透明であることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(10) 金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする (1) ~ (9) のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、

(11) 有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定剤の非存在下、凝集せずに安定に分散し、平均粒径が 1 ~ 20 nm の範囲であることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質、

(12) 粒径分布が 0 ~ 50 nm の範囲の単分散であることを特徴とする (11) の金属-酸素結合を有する分散質、

(13) 有機溶媒が、エーテル系溶媒、または芳香族炭化水素系溶媒であることを特徴とする (11) または (12) のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質、

(14) 塗布または吹き付けにより成膜され、膜表面が平滑であることを特徴とする金属酸化物膜、

(15) 200℃以下で乾燥することにより成膜されたことを特徴とする (14) に記載の金属酸化物膜、

(16) (1) ~ (10) のいずれかに記載の方法で製造された分散質、または (11) ~ (13) のいずれかに記載の分散質を含む溶液を塗布または吹き付けにより成膜されたことを特徴とする (14) または (15) のいずれかに記載の金属酸化物膜、

(17) 膜表面の平均粗さが 10 nm 以下であることを特徴とする (14) ~ (

16) のいずれかに記載の金属酸化物膜、

(18) 膜表面の平均粗さが5 nm以下であることを特徴とする(14)～(16) のいずれかに記載の金属酸化物膜、

(19) プラスチック基板上に成膜され、膜中の炭素含有量が元素比で10%以下であることを特徴とする金属酸化物膜に関する。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法は、3以上の加水分解基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上1倍モル未満の水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0014】

本発明における金属-酸素結合を有する分散質は、金属アルコキシドの加水分解生成物であって、分散質を含む溶液が光学的に透明であって粒径分布が0～50 nmの範囲の単分散であり、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散していることを特徴とする。

#### 【0015】

この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子ことをいい、コロイド粒子等を例示することができるが、本発明において、具体的には、金属-酸素結合を有する分散質の粒径分布が0～50 nmの範囲の粒子からなる単分散の分散質を含む有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している光学的に透明な溶液であることを特徴とする。また、有機溶媒は、有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、エーテル系溶媒、または芳香族炭化水素系溶媒を例示することができる。具体的には、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒等を例示することができ、後述するように、水に用いた加水分解反応を低温で行うためには、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない上記の溶媒が好ましく、また、こ

これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0016】

この場合の酸または塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、金属アルコキシド等を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されず、酸として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。また、塩基として、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等を例示することができる。

#### 【0017】

また、この場合の分散安定化剤とは、分散質を分散媒中になるべく安定に分散させるために添加させる成分をいい、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等を示す。このような作用を有する化合物として、具体的には、キレート性の化合物を例示することができ、分子骨格中に少なくとも1個のカルボキシル基が含まれており、金属に対して強いキレート効果を有するものが好ましく、このような化合物として、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸、またはヒドロキシカルボン酸等を例示することができ、さらに、ピロリン酸、トリポリリン酸等を例示することができる。また、同じく金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物として、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサノージオン、2, 4-ヘプタノージオン、3, 5-ヘプタノージオン、2, 4-オクタノージオン、2, 4-ノナンノージオン、5-メチル-ヘキサノージオン等を例示すること

ができる。また、その他、脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミンとして、スルパース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビッケミー社製）等を例示することができ、特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等に記載されているジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等のシリコーン化合物等を例示することができる。

#### 【0018】

本発明における凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、金属－酸素結合を有する分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。この場合、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して好ましくは80～100%の透過率を表す状態をいう。また、可視光における高い透過率を得るための粒子径は、1～50nmの範囲が好ましく、本発明の金属－酸素結合を有する分散質は、粒径分布0～50nmの範囲を有していて単分散であり、可視光における高い透過率を有する透明溶液であることをと特徴とする。

#### 【0019】

本発明における金属－酸素結合を有する分散質の製造方法は、3以上の加水分解基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上1倍モル未満の水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程を含む工程からなる工程を採用することで上記のような有機溶媒中凝集せずに安定に分散して透明な性質を有する分散質が得られる。例えば、金属原子としてチタンを例に挙げると、チタニウムアルコキシド等の有機チタン化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を添加する工程において、該有機チタン化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上1倍モル未満の水を

添加する工程の後、該有機チタン化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水の残りの必要量の水を添加する工程を含む水を複数回に分割して添加する工程を行なって加水分解する方法を、特に、安定に分散可能な金属－酸素結合を有する分散質の製造方法として、好ましく例示することができる。また、塩化チタン、オキシ塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニアル等の無機チタン化合物を出発原料とする場合は、水で加水分解後、必要に応じて適当な塩基で中和する方法、チタニウムアルコキシド等の有機チタン化合物を水で加水分解する方法等を例示することができる。

#### 【0020】

本発明に用いられる金属化合物としては、式(I)で表される化合物を例示することができる。式(I)中、Mは、金属原子を表し本発明に用いられる金属原子として具体的には、周期律表の第2周期から第6周期までのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第3B族元素、周期律表の第3周期から第6周期までの第4B族元素および第5B族元素、遷移金属元素、ならびにランタノイド元素からなる群より選ばれた元素の1種または2種以上の金属の組合せを例示することができる。特に、金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種を表し、原料の入手しやすさ、反応性等を考慮するとチタン原子が好ましい。

#### 【0021】

式(I)中、Xは、加水分解性基を表し、具体的には、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアシルオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アミノ基、またはアミド基等を例示することができ、bが3～mのいずれかの整数を表し、同一または相異なっているいてもよく、特に、水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基が好ましい。

#### 【0022】

式(I)中、Rは、金属原子と酸素原子を介して結合を形成できる加水分解性基を有してもよい有機基を表し、具体的には、1価炭化水素基、置換基を有する

1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、式(I)中のaが1～bのいずれかの整数を表し、aが2以上の場合には同一、または相異なってもよい。

#### 【0023】

Rが1価炭化水素基である場合、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルケニル基、またはアリール基が好ましい。Rが1価ハロゲン化炭化水素基である場合、該基とは炭化水素基中の水素原子の1個以上がハロゲン原子に置換された基をいい、アルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

#### 【0024】

Rがフッ素化アルキル基である場合、直鎖構造または分岐構造が好ましく、分岐構造である場合には、分岐部分が炭素数1～4程度の短鎖である場合が好ましい。Rがフッ素化アルキル基である場合、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、特に末端炭素原子にフッ素原子が3個結合した $\text{CF}_3$ 部分を有する基が好ましいが、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置換した炭素素であっても構わない。

#### 【0025】

また、フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $\left[ \left( \text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数} \right) / \left( \text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数} \right) \times 100 \right] \%$ で表現したときに、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらにフッ素化アルキル基は、末端部分にアルキル基の水素原子の全てはフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、金属原子との間に $-(\text{CH}_2)_h-$  (hは1～6の整数であり、2～4の整数が好ましい)である基が存在する基が好ましい。該好ましい基の態様は、Rが置換基や連結基を有する1価ハロゲン化炭化水素基である場合も同様である。

#### 【0026】

Rが置換基を有する1価炭化水素基である場合、1価炭化水素基の水素原子が



置換基に置換された基をいい、Rが置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基である場合、1価ハロゲン化炭化水素基中の水素原子またはハロゲン原子が置換基に置換された基をいう。これらの基中の置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、または水酸基等が挙げられる。また、これらの基中の置換基の数は1～3個が好ましい。

#### 【0027】

また、Rが連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基である場合、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素の炭素-炭素結合間に連結基を含む基、または、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素基の金属原子に結合する末端に連結基が結合した基が挙げられる。連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ または $-CONR_{21}-$  ( $R_{21}$ は水素原子またはアルキル基) 等が好ましい。

これらのうち、撥水性、耐久性の観点から、Rとして、メチル基、フッ素化アルキル基、または連結基を有するフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

#### 【0028】

式(I)で表される金属化合物として具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -ブチルフェニルジクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、8-ブromoオクチルトリクロロシラン、3-ブromoプロピルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロ

ピル)ジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を例示することができ、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、チタンテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドを好ましく例示することができる。

これらの金属化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0029】

金属アルコキシドのアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さ等から、炭素数1~4がより好ましい。アルコキシ基の代わりに、より加水分解を容易なアセトキシ基等のアシルオキシ基を用いることもできるが、加水分解後生成するカルボン酸を中和する必要がある。

#### 【0030】

以上ように例示した金属アルコキシドを、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドの総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程において、加水分解を開始する温度以下の温度が、-50~-100℃の温度範囲である金属アルコキシドに水を添加する工程の温度が、

- (1) 水を添加する温度に該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度を含む工程、
- (2) 水を添加する工程の後、該金属アルコキシドの加水分解開始温度以上に昇温する工程、

- (3) 該金属アルコキシドの総モル数に対して  $1/2$  倍モル以上 1 倍モル未満の水を添加する工程の後、残りの必要量の水を該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度で添加する工程を含み、水を複数回に分割して添加する工程が、
  - (4) 該金属アルコキシドの総モル数に対して  $1/2$  モル以上 1 モル未満の水を添加する工程、
  - (5) 該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度で残りの必要量の水を添加する工程、
  - (6) (1) の工程の後の (2) 工程を行なうことを含む工程
- を行なうことで有機溶媒中で凝集せずに安定に分散可能な金属-酸素結合を有する分散質を製造することができる。

#### 【0031】

上記 (1) ~ (6) における金属アルコキシドと水との反応において、その反応温度は金属アルコキシドの安定性に依存するものであり、上記 (1) ~ (3) における水を添加する工程の温度、上記 (4) ~ (6) における水を複数回に分割して添加する工程とを勘案して、特に (3) 該金属アルコキシドの総モル数に対して  $1/2$  倍モル以上 1 倍モル未満の水を添加する工程の後、残りの必要量の水を該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度で添加する工程を含み、水を複数回に分割して添加する工程において、該金属アルコキシドの加水分解を該金属アルコキシドの総モル数に対して  $1/2$  倍モル以上 1 倍モル未満の水を添加して加水分解速度を確保した後、(1) および (5) において該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度で残りの必要量の水を添加する工程をさらに超低温にして (4) で生成した部分加水分解物の加水分解速度を調整して、残りの必要量の水を複数回に分割して添加することで、分散質の粒径分布が、0 ~ 50 nm の範囲の単分散の透明で凝集せずに分散して安定性が確保される。

#### 【0032】

金属アルコキシドへの水の添加の好適な温度は、金属アルコキシドの種類によって異なり、上記の該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度で添加する工程は  $-50 \sim -100$  °C の温度範囲から選択される。また、低温で水を添加

し一定時間熟成した後、加水分解によって脱離してくるアルコールと溶媒を室温～脱離してくるアルコールの沸点または用いた溶媒の還流温度で加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

#### 【0033】

上記の該金属アルコキシドの加水分解開始温度以下の温度で水を添加する工程を行うことにより、多座配位化合物等の分散安定化剤を添加して金属アルコキシド加水分解物を安定化させることなく、金属アルコキシドを高濃度で加水分解・重合反応を行うことが可能となり、多座配位化合物等の不要な有機物を含有しない高濃度の分散液を得ることができる。この結果、この分散液を用いると、有機物含有量の少ないゲル膜、ゲルファイバー、バルクゲルなどが得られ、加熱処理などによりそれらのゲルから有機物を脱離させたときに、得られた成形体における微細組織の破壊や残留気孔量を低減させることができる。

#### 【0034】

本発明で用いる水としては、中性であれば特に制限されないが蒸留水、イオン交換水を用いるのが好ましく、特に電気電導度が $2\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水が好ましい。その量は、上記規定した範囲であれば特に制限されず、目的とする性質を有する分散質によって任意に選択することができる。

上記における金属アルコキシドと水との反応は、有機溶媒中で行うこともできるが、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシドと水を混合することにより行うこともできる。上記の水は、有機溶媒により希釈して用いるのが好ましい。そのような有機溶媒としては、金属化合物が水と反応して加水分解しない温度以下の凝固点を有するもの、すなわち凝固点が $0^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $-50^{\circ}\text{C}$ 以下のものが好ましい。

#### 【0035】

また、このような有機溶媒としては、金属化合物との反応性を有しないものが好ましく、前述したように有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、特にエーテル系溶媒、または芳香族炭化水素系溶媒を例示することができる。具体的には、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化

水素系溶媒等を例示することができ、後述するように、水に用いた加水分解反応を低温で行うためには、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない上記の溶媒が好ましく、また、これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0036】

これらの有機溶媒のさらに詳細な具体例としては、上記の溶媒以外にこれらの有機溶媒のさらに詳細な具体例としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、プロモベンゼン、クメン、テトラリン、ブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、酢酸ベンジルなどを挙げることができる。水と有機溶媒とが均一に溶解混合する場合には、そのまま使用することができる。また、水と有機溶媒とが均一に混合しない場合には、例えば1, 2-ビス-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6)ノニルフェニルエーテルなどの界面活性剤を利用したり、攪拌処理、超音波処理などの方法で均一に分散して使用することができる。水の使用量は、有機溶媒100重量部に対し、1~50重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは1~15重量部であり、50重量部を超えると生成する粒子の凝集が激しくなることがある。

#### 【0037】

また、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法、水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド、または有機溶媒の希釈溶液を添加する方法でも行うことができるが、水を後から添加する方法が好ましい。水の使用量は、有機溶媒100重量部に対し、1~50重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは1~15重量部であり、50重量部を超えると生成する粒子の凝集が激しくなることがある。

金属アルコキシド、または水の有機溶媒中の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪

拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、通常、5～30重量%の金属アルコキシドの濃度範囲で行うのが好ましい。

#### 【0038】

本発明で使用する水の量は、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2モル未満であるのが好ましく、1/2倍モル未満では、加水分解及び縮重合が均一に進行せず、式(I)等で表される金属化合物が未反応のまま残り、均質で稠密な膜を形成できない。また、2倍モル以上では、加水分解及び縮重合過程において、ゲル化または粒子の凝集がおこり、やはり、均質で稠密な膜を形成することができない。

#### 【0039】

加水分解及び縮重合の過程は、有機溶媒中で行うのが好ましく、そのような有機溶媒として、水と混合して用いる有機溶媒と同様のものを具体的に例示することができ、特に、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒を好ましく例示することができる。

有機溶媒の使用量は、該金属化合物100重量部に対し、10～5,000重量部、好ましくは100～3,000重量部であり、10重量部未満では生成する微粒子が結合した状態で成長し、粒径制御が困難になる場合があり、一方5,000重量部を超えると溶液が希薄すぎて、微粒子の生成が困難な場合がある。

#### 【0040】

本発明において、該金属化合物の加水分解開始温度以下の温度で水を添加する工程を含む工程を行うのが好ましい。この場合加水分解開始温度とは、該金属化合物と水が接触した際に、加水分解が進行する最下限温度である。加水分解開始温度以下で、溶液が凝固しない範囲の温度であれば、特に限定されないが、特に-50～-100℃の範囲の温度であることが好ましい。加水分解開始温度以下で水を添加した後、最終的には、加水分解開始温度以上に昇温して反応を行うのが好ましい。場合によって、溶媒還流温度まで、昇温して反応を行うこともできる。

#### 【0041】

以上のような方法で得られた金属金属化合物の構造は、定かではないが、用い

た有機溶媒中において凝集することなく、溶解もしくは均一に分散しており、透明な溶液を形成している。膜を成形する場合には、この溶液をそのまま用いることもできるし、適当な溶媒で希釈して、また溶媒を留去した後別の溶媒に再溶解して用いることができる。

#### 【0042】

本発明は、上述の様にして調整された溶媒中で金属アルコキシドを加水分解して得られる金属-酸素結合有する分散質を含む溶液中の該分散質の金属酸化物換算重量濃度が、加水分解前の金属アルコキシドの金属酸化物換算重量濃度に対して1.2倍以上さらには1.4倍以上であっても、溶媒中に安定に分散していることを特徴とする。これは、有機溶媒中に金属-酸素結合有する分散質が高濃度に分散した溶液を、さらに、室温以上、好ましくは80℃以下で有機溶媒を留去してさらに高濃度の状態においても、分散質粒子が凝結しないことを意味し、有機溶媒を再度添加しても、均質で透明な分散液となる。また、高濃度の状態とは、溶媒がない状態を含み、その時の状態は、金属によって、固体状態、液体状態、ゲル化状態のいずれかの状態、またはこれらの混合状態を取りうる。

#### 【0043】

本発明の金属-酸素結合を有する分散質を含む溶液を塗布または吹き付けにより金属酸化物膜を製造することができる。金属酸化物膜の製造方法は、前記分散質を含む溶液を基板上に塗布または吹き付け後、200℃以下の温度で乾燥することにより成膜するのであれば特に制限されないが、好ましくは150℃以下で乾燥させるのが好ましい。塗布被膜の加熱は溶媒の乾燥とともに、前記分散質の加水分解および脱水縮合のために行われる。加熱時間は、特に限定されるものではないが、通常1分～120分の間で適宜行われる。

#### 【0044】

前記分散質を含む溶液中の分散質の濃度は、塗布方法、目的とする膜厚によっても異なるが、基板上に塗布可能な濃度であれば特に制限されず、具体的には、酸化物に換算した重量で5～50重量%の範囲が好ましい。

溶液に用いる溶媒としては、前記分散質を分散させるのに用いた溶媒と同様の溶媒を例示することができ、特に前記分散質を分散させるのに用いた溶媒と同一

の溶媒を用いるのが好ましいが、分散質の分散性に影響を与えない溶媒であれば、異なる溶媒を用いることもできる。

#### 【0045】

基体に前記分散質を含む溶液を塗布する方法として具体的には、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法等の公知の方法がいずれも使用することができる。大量生産を安価に行うためには、ロールコートが好ましい。特に、バーを用いる方法、ギーサーを用いる方法は好ましい方法である。また、パターンニングを塗布時にできるという点で、スクリーン印刷法やオフセット印刷法も好ましい。

#### 【0046】

本発明の薄膜形成方法においては、塗布膜の加熱時及び／又は加熱後に、光照射するのが好ましい。塗布被膜に紫外光もしくは可視光を照射する光源は、150nm～700nmの波長の光を発生する限りにおいてどんなものを用いてもよい。例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ナトリウムランプなどが挙げられる。好ましくは、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプである。また、フォトマスクを併用することによって透明導電性パターンが形成できる。また、レーザー発振装置を使用することもできる。レーザー光を用いた場合、照射部分以外は金属酸化物と成らないので、塗布時にスクリーン印刷等を用いることなくパターン形成ができる。

#### 【0047】

前記分散質を含む塗布液の反応を行った場合、金属酸化物の生成とともに、金属水酸化物も残るが、この金属-OH結合の吸収を考慮して、400nm以下の紫外光含む光を発生する装置を用いるとよい。更に、脱水反応が進行して、メタロキサンネットワークが形成した場合、金属-O-金属結合の吸収は、金属-OH結合より短波長であるが、金属-O-金属結合を活性化することができる波長の光照射によって、金属酸化物の結晶化が促進する。照射時間は、特に限定されるものではないが、通常1分～120時間の間で適宜行われる。

#### 【0048】



本発明の金属-酸素結合を有する分散質を含む溶液は、平均粒径が1～20 nm、粒径分布が0～50 nmの範囲の単分散分散質で安定であり、該分散質を含む溶液から成膜した金属酸化物膜の膜表面は、平均粗さが10 nm以下、特に5 nm以下の平滑な膜表面を形成する。また、200℃以下の温度で乾燥することにより成膜できるのでプラスチック基板上に成膜ができる。該プラスチック基板上に成膜された膜中の炭素含有量が元素比で10%以下の金属酸化物膜を形成し、該金属酸化物膜の加水分解および脱水縮合がすすんだ高密度の平滑な膜表面を形成する。

#### 【0049】

本発明に用いられるプラスチック基板としては、シート、板状、フィルム等が用いられ、特にフィルムが好ましく、具体的に、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ニトロセルロース、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエチレン被覆紙、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレンなどを用いることができる。

#### 【0050】

基体の大きさや形には特に制限されず、平板、立体物、フィルム等いずれも使用することができる。また、塗装した物品でも用いることができる。これらの支持体には温度や湿度の変化によって寸法が変化する、いわゆる寸度安定性を向上する目的で、ポリ塩化ビニリデン系ポリマーを含む防水層を設けてもよい。さらに、ガスバリアーの目的で、有機及び／又は無機化合物の薄膜を設けてもよい。有機薄膜の例としてはポリビニルアルコール、ポリ（エチレン-*c o*-ビニルアルコール）等があげられ、無機化合物の例としては、シリカ、アルミナ、タルク、バーミキュライト、カオリナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。また、その他諸機能のため基板中に各種有機及び／又は無機添加物が加えられていてもよい。

#### 【0051】

以下実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

## 【0052】

## 【実施例】

## 実施例 1

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達(株)製A-1：純度99.9%、酸化チタン換算濃度28重量%）178g（0.63mol）を4つ口フラスコ中で、テトラヒドロフラン654gに溶解し、窒素ガス置換した後に、ドライアイスを加えたメタノール浴（約-15℃）で冷却した。別に調整したテトラヒドロフラン91gで希釈したイオン交換水10.1g（ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=0.9\text{mol/mol}$ ）の混合溶液を攪拌しながら90分間で滴下した。滴下中のフラスコの液温を-15~-10℃に保持した。滴下終了後、-10℃に30分間保持し、更に室温まで昇温して1時間攪拌を継続して無色透明の液体を得た。次にドライアイスを加えたメタノール浴で約-80℃に冷却して、テトラヒドロフラン61gで希釈したイオン交換水6.8g（ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=0.6\text{mol/mol}$ ）の混合溶液を攪拌しながら90分間で滴下した。滴下終了後、3時間要して室温に昇温した。この溶液を90~100℃で2時間還流して無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の光透過率50%の光の透過波長は、358nmであった（第1図）。また、ゾルは、平均粒径6.5nmでシャープな単分散の粒度分布を示した（第2図）。

## 【0053】

## 実施例 2

実施例1で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で減圧濃縮し、酸化チタン換算濃度56.2重量%の白色固体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えると再溶解した。再溶解後の透明溶液は、平均粒径7.0nmの単分散ゾルであった。

## 【0054】

## 実施例 3

実施例1で得られた溶液をロータリーエバポレーターで酸化チタン換算濃度30重量%の溶液とした。この黄色粘調性液体3.45mgを採取し熱重量分析を行なった結果、247℃に吸熱ピーク温度、357℃に発熱ピーク温度が観測さ

れた。(第5図)

【0055】

#### 実施例 4

実施例1で得られた溶液を表面をオゾン処理したポリエチレンテレフタレート(PET)基板上に、No. 3のバーコーターを用いて塗布し、100℃、10分間乾燥し、該基板上に金属酸化物膜を形成した。SPM装置(セイコーインスツルメント社製、SPA-400(SII))を用いて該膜表面の形状を測定したところ、その表面の平均粗さは、5nm以下であり、本発明の金属酸化物膜の表面が平滑であることがわかった。(第6図)

【0056】

#### 実施例 5

チタンテトライソプロポキシド(日本曹達(株)製A-1:純度99.9%、酸化チタン換算濃度28重量%) 530g(1.86mol)を4つ口フラスコ中で、トルエン1960gに溶解し、窒素ガス置換した後に、ドライアイスを加えたメタノール浴(約-15℃)で冷却した。別に調整したイソプロパノール274gで希釈したイオン交換水30.4g( $H_2O/Ti=0.9mol/mol$ )の混合溶液を攪拌しながら90分間で滴下した。滴下中のフラスコの液温を-15~-10℃に保持した。滴下終了後、-10℃に30分間保持し、更に室温まで昇温して1時間攪拌を継続して無色透明の液体を得た。次にドライアイスを加えたメタノール浴で約-80℃に冷却して、イソプロパノール183gで希釈したイオン交換水20.3g( $H_2O/Ti=0.6mol/mol$ )の混合溶液を攪拌しながら90分間で滴下した。滴下終了後、3時間要して室温に昇温した。この溶液を90~100℃で2時間還流して無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の光透過率50%の光の透過波長は、358nmであった(第1図)。また、ゾルは、平均粒径5.6nmでシャープな単分散の粒度分布を示した(第3図)。

【0057】

#### 実施例 6

実施例3で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で減

圧濃縮し、酸化チタン換算濃度 54.8 重量%の白色固体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えると再溶解した。再溶解後の透明溶液は、平均粒径 6.1 nm の単分散ゾルであった。

#### 【0058】

##### 比較例 1

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達(株)製 A-1：純度 99.9%、酸化チタン換算濃度 28 重量%）88.3 g（0.31 mol）を 4 つ口フラスコ中で、トルエン 327 g に溶解し、窒素ガス置換した後に、ドライアイスを加えたメタノール浴（約 -75℃）で冷却した。別に調整したイソプロパノール 76 g で希釈したイオン交換水 8.5 g（ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 1.5 \text{ mol/mol}$ ）の混合溶液を攪拌しながら 90 分間で滴下した。滴下中のフラスコの液温を -75 ~ -70℃ に保持した。滴下終了後、-70℃ に 30 分間保持し、更に 3 時間要して室温まで昇温後 1 時間攪拌を継続して無色透明の液体を得た。この溶液を 90 ~ 100℃ で 2 時間還流して無色透明な酸化チタン換算濃度 5 重量%のゾルを得た。この溶液は、1 次粒子の平均粒径 5.3 nm、2 次粒子の平均粒径 28.5 nm、3 次粒子の平均粒径 187 nm からなる粒径と広範囲の粒度分布を有する粒子の複合物からなるゾルであった（第 4 図）。

#### 【0059】

##### [分析装置]

①粒度分布—ダイナミック光散乱光度計（DLS-7000：動的光散乱測定、Ar レーザー 75 mW、大塚電子（株）製）

②光透過率—自記分光光度計（U-4000、（株）日立製作所製）

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の金属—酸素結合を有する分散質からなる金属酸化物ゾルは、加水分解を低温かつ分割して行なうことで、分散質の平均粒径、粒度分布を揃えた超微粒ゾルを製造することができ、そのような物質は、均一で透明な金属酸化物膜を提供することから、光学材料等として広く利用されるなど本発明の産業上の利用価値は高いといえる。

**【図面の簡単な説明】**

【第1図】 実施例1、5のゾル溶液の光透過率を示す。

【第2図】 実施例1のゾル溶液の粒度分布を示す。

【第3図】 実施例5のゾル溶液の粒度分布を示す。

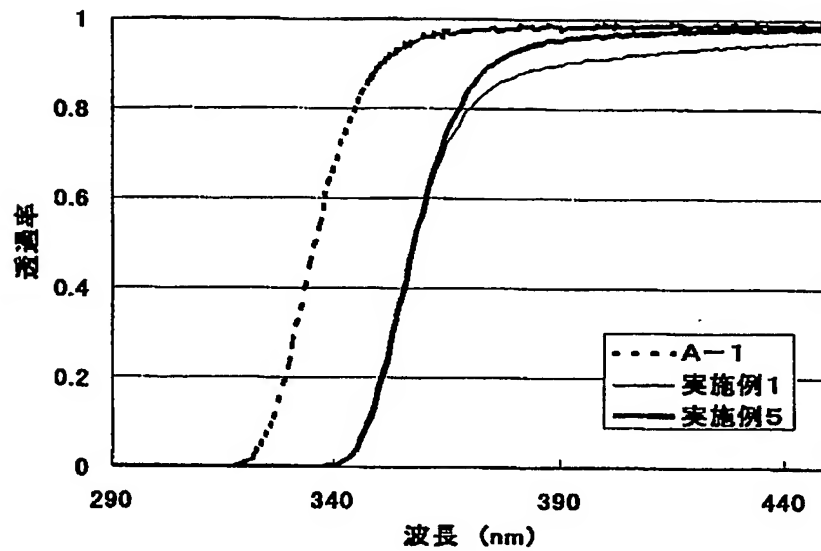
【第4図】 比較例1のゾル溶液の粒度分布を示す。

【第5図】 実施例3のゾル溶液の熱重量分析を示す。

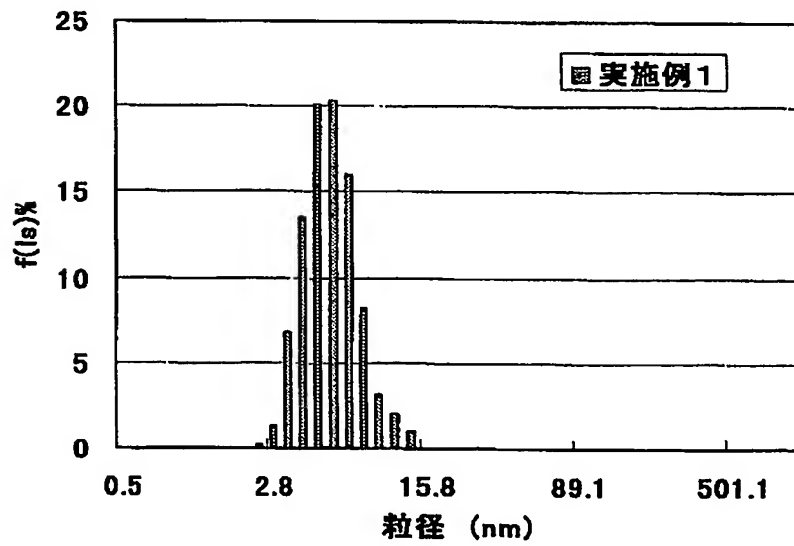
【第6図】 実施例1のゾル溶液から形成した実施例4の金属酸化物膜表面の形状を示す。

【書類名】 図面

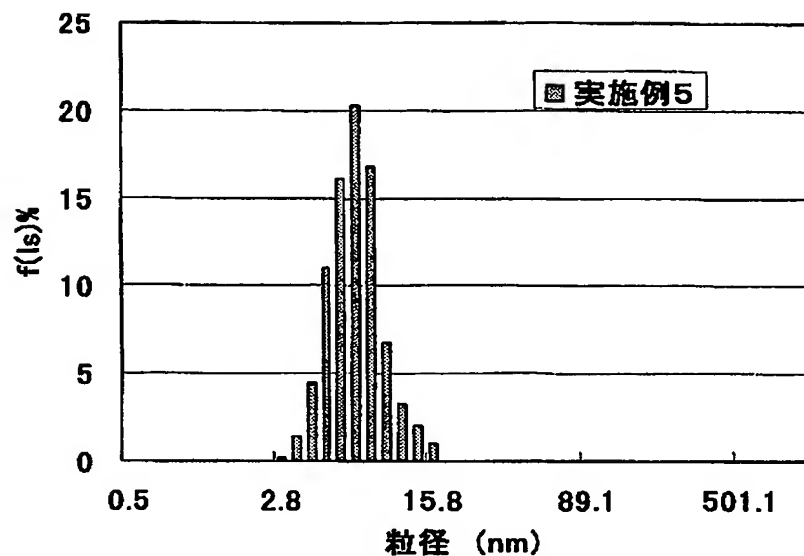
【第 1 図】



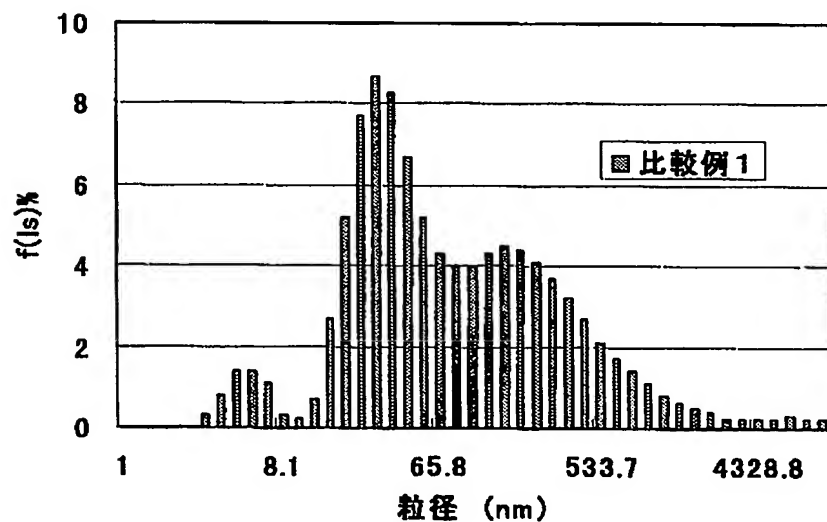
【第 2 図】



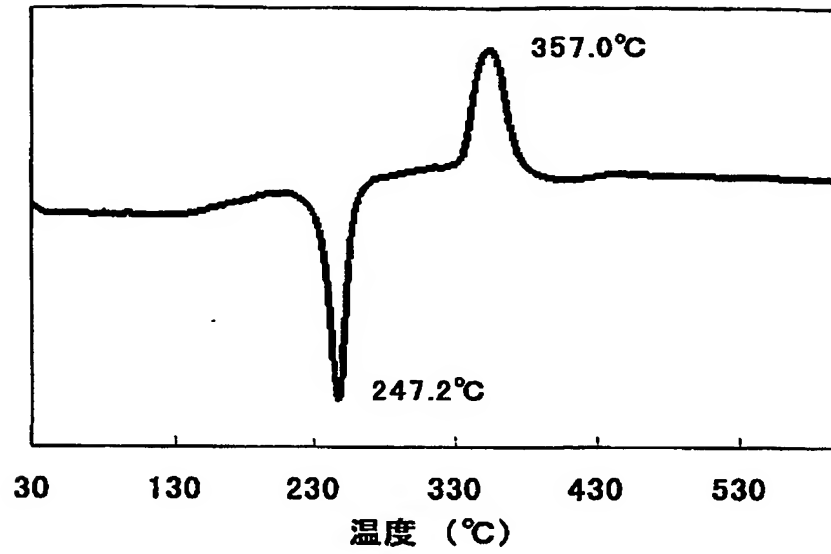
【第3図】



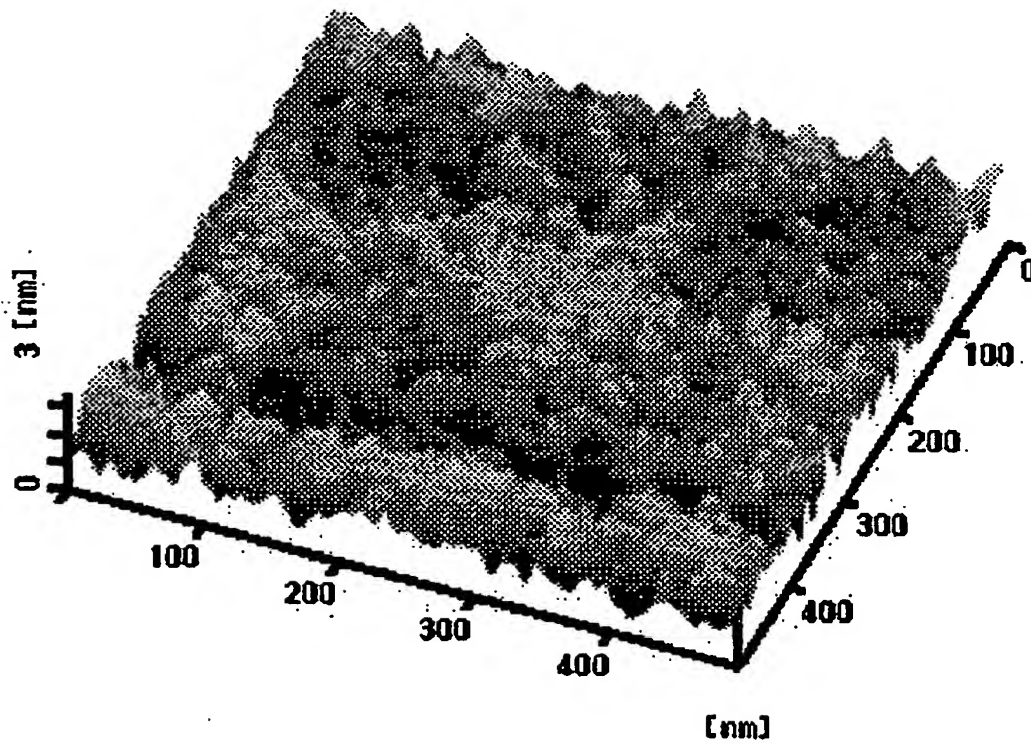
【第4図】



【第 5 図】



【第 6 図】





**【書類名】 要約書****【要約】****【課題】**

従来の金属酸化物ゾルの製造方法として知られている酸もしくは塩基を用いて加水分解、脱水縮合する方法、金属前駆体ゾルを方法では、用いた酸、塩基、分散安定化剤が生成物の物性に影響するなど問題があり、本発明は、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している金属－酸素結合を有する分散質の製造方法を提供することを目的とする。

**【解決手段】**

3以上の加水分解基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して1/2倍モル以上2倍モル未満の水を複数回に分割して添加する工程を含むことで、分散質の平均粒径が、1～20 nm、粒径分布が、0～50 nmの範囲の単分散の分散質を形成し、凝集せずに安定に分散している金属－酸素結合を有する分散質が得られる。

**【選択図】 なし**

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-330837
受付番号	50201722872
書類名	特許願
担当官	井筒 セイ子 1354
作成日	平成14年11月19日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年11月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-330837

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名

日本曹達株式会社